

ANALISIS SIFAT-SIFAT PERMUKAAN *BIRNESSITE* YANG DIPREPARASI DARI DUA AGEN PEREDUKSI BERBEDA

Hartini Azhar, Amir Awaluddin, Akmal Muchtar, Usman Tang

Mahasiswa Program S1 Kimia
Bidang Kimia Anorganik Jurusan Kimia
Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam
Kampus Bina widya pekanbaru, 28293, Indonesia
Azhartini28@gmail.com

ABSTRACT

The layered manganese oxides having birnessite structure have been successfully synthesized using the two different types of reducing agents by solid-state ceramic method. The reducing agent used in this study was oxalic acid and glucose. Birnessite synthesized has been characterized using XRD, SEM and methylene blue adsorption. The XRD results indicated that the two types of reducing agents produced mainly birnessite phases with different crystallinity. Birnessites synthesized from two reducing agents have different surface properties as indicated from data of SEM and methylene blue adsorption.

Keywords: surface properties, birnessite, characterization, synthesis

ABSTRAK

Mangan oksida *birnessite* yang memiliki struktur berlapis telah berhasil disintesis menggunakan dua agen pereduksi berbeda melalui metode keramik. Agen pereduksi yang digunakan pada penelitian ini adalah asam oksalat dan glukosa. *Birnessite* yang telah disintesis dilakukan karakterisasi menggunakan *X-Ray Diffraction* (XRD), *Scanning Electron Microscopy* (SEM) dan adsorpsi metilen biru. Hasil XRD menunjukkan bahwa dua agen pereduksi yang digunakan menghasilkan material *birnessite* dengan tingkat kristalinitas yang berbeda. *Birnessite* yang disintesis dari dua agen pereduksi menghasilkan sifat permukaan yang berbeda seperti yang ditunjukkan dari data SEM dan adsorpsi metilen biru.

Kata kunci: sifat permukaan, *birnessite*, karakterisasi, sintesis

PENDAHULUAN

Material *birnessite* merupakan material mangan oksida dengan struktur berlapis yang memiliki berbagai fungsi di antaranya dapat digunakan sebagai katalis (Jothiramalingam dkk., 2006),

penukar kation dan adsorben, serta sebagai prekursor dalam proses sintesis mangan oksida berongga (Feng dkk., 1997). Pemanfaatan material mangan oksida *birnessite* berhubungan dengan sifat permukaan yang dimiliki oleh material tersebut. Sifat-sifat

permukaan material ini meliputi luas permukaan dan morfologi permukaan material mangan oksida *birnessite* (Mohammad dkk., 2013).

Sifat permukaan mangan oksida *birnessite* hasil sintesis sangat dipengaruhi oleh metode preparasi dan reduktor yang digunakan. Proses sintesis material *birnessite* menggunakan reduktor berbeda, diharapkan menghasilkan sifat permukaan *birnessite* yang berbeda pula. Sifat permukaan yang berbeda ini dapat diketahui dari morfologi dan luas permukaan material mangan oksida *birnessite* tersebut. Banyak ahli telah melakukan sintesis *birnessite* dengan menggunakan berbagai reduktor yang berbeda. Tang dkk. (2011) dan Frias dkk. (2007) telah mensintesis mangan oksida *birnessite* dari prekursor KMnO_4 dan glukosa dengan menggunakan konsentrasi yang berbeda pada masing-masing prekursor melalui metode sol-gel. Peneliti tersebut memberikan hasil morfologi dan luas permukaan yang berbeda-beda. Hal inilah yang mendasari peneliti untuk menganalisis sifat-sifat permukaan dari *birnessite* hasil sintesis menggunakan reduktor asam oksalat dan glukosa.

METODE PENELITIAN

a. Alat dan bahan

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah *Fourier Transform InfraRed* (FTIR) dengan *compartment DRS* (*Diffuse Reflectance Attachment*, Shimadzu), Neraca analitik (METTLER tipe AE 200), oven (Mettler), *furnace* (SNOL IP 20 No. 10747), Difraktometer sinar-X Maxima 7000 anoda Cu $\text{K}\alpha$ (40 kV, 30 mA) dan SEM (EVO-50) di

Institut Pertanian Bogor (IPB), Bogor dan peralatan gelas standar laboratorium.

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah KMnO_4 (Merck), HCl pekat (Merck), D-glukosa (Merck), asam oksalat (Merck), kertas saring Whatman No. 42, akuabides, piridin dan metilen biru (Merck).

b. Sintesis Mangan Oksida *Birnessite* dari dua reduktor yang berbeda

Masing-masing KMnO_4 dan asam oksalat digerus di lumpang yang berbeda hingga halus. Kemudian dilanjutkan dengan proses pengayakan menggunakan ayakan dengan ukuran 200 mesh. Setelah itu, masing-masing KMnO_4 dan asam oksalat dari hasil pengayakan diambil sebanyak 3,1606 g (0,02 mol) dan 3,7798 g (0,03 mol). Selanjutnya, KMnO_4 dan asam oksalat dicampurkan dalam satu lumpang dan campuran dihomogenkan dengan cara diaduk rata. Campuran tersebut dikalsinasi pada temperatur 700°C selama 7 jam. Produk yang terbentuk kemudian dicuci dengan HCl 0,1M dan akuabides sebanyak 3 kali secara bergantian antara HCl dan akuabides. Produk yang didapat kemudian dikeringkan pada temperatur 110°C di dalam oven untuk dikarakterisasi. Hal yang sama dilakukan untuk sintesis *birnessite* dari reduktor glukosa pada perbandingan mol 3 (KMnO_4) : 1 (glukosa).

c. Karakterisasi

Karakterisasi struktur dilakukan dengan difraksi sinar-X. Data diambil menggunakan difraktometer sinar-X Maxima 7000, menggunakan radiasi Cu

K α dengan kecepatan $scan2^0$ setiap 0,6detik dan sudut 2θ berkisar dari 10-80 0 , *voltage* 40 kV dan kuat arus 30 mA. Luas permukaan mangan oksida ditentukan dengan metode adsorpsi metilen biru yang diukur dengan Spektrofotometer UV-Vis (Shimadzu), morfologi dan ukuran partikel menggunakan *Scanning Electron Microscopy* (SEM) tipe EVO-50.

d. Analisis Data

Data sifat permukaan material mangan oksida *birnessite* dihasilkan dalam bentuk gambar difraktogram XRD, morfologi permukaan, dan tabel serta dideskripsikan dalam pembahasan.

HASIL DAN PEMBAHASAN

a. Sintesis Mangan oksida *birnessite* dari reduktor asam oksalat dan glukosa

Pada penelitian ini, sintesis mangan oksida *birnessite* dilakukan dengan mencampurkan KMnO₄ dan asam oksalat serta KMnO₄ dan glukosa dengan perbandingan mol 2 : 3 dan 3 : 1, kemudian digerus pada lumpang yang berbeda sebelum dicampurkan. Pada proses pencampuran tersebut terjadi reaksi eksoterm pada masing-masing mangan oksida yang disintesis dari reduktor asam oksalat dan glukosa. Reaksi eksoterm ini ditandai dengan timbulnya panas pada dinding lumpang. Hal ini disebabkan kalium permanganat bersifat oksidator dan ketika direaksikan dengan senyawa organik pereduksi seperti asam oksalat dan glukosa akan menghasilkan reaksi eksoterm (Imamkhasani, 2009). Campuran tersebut dikalsinasi menggunakan *furnace*. Tujuan dari

proses kalsinasi ini adalah untuk pembentukan struktur kristalin pada material mangan oksida yang dihasilkan.

Produk yang diperoleh dicuci dengan HCl 0,1 M dan akuabides. Tujuan pencucian dengan menggunakan HCl adalah untuk menghilangkan ion K⁺ pada permukaan material mangan oksida, sedangkan pencucian menggunakan akuabides berfungsi untuk menghilangkan ion Cl⁻ dari HCl (Brock dkk., 1998). Kemudian produk dikeringkan pada suhu 110 $^{\circ}$ C untuk menghilangkan molekul air yang tertinggal saat pencucian dengan akuabides dan selanjutnya dilakukan karakterisasi dengan difraksi sinar-X dan *Scanning Electron Microscopy* (SEM). Karakterisasi yang dilakukan adalah untuk melihat sifat permukaan dari mangan oksida yang dihasilkan.

b. Analisis sifat permukaan

Sifat permukaan suatu material memberikan pengaruh yang besar terhadap aplikasi dari material tersebut. Kristalinitas struktur dari material yang dihasilkan akan mempengaruhi sifat permukaan suatu material. Semakin baik kristalinitas dari struktur material yang dihasilkan maka semakin baik pula sifat permukaan dari material tersebut. Selain itu, penentuan luas permukaan, keasaman dan morfologi permukaan dari suatu material juga mempengaruhi sifat permukaan dari suatu material. Untuk Penentuan struktur, morfologi permukaan dan luas permukaan material mangan oksida *birnessite* dilakukan dengan menggunakan karakterisasi difraksi sinar-X, *Scanning Electron Microscopy* (SEM) dan proses adsorpsi larutan metilen biru oleh sampel mangan oksida.

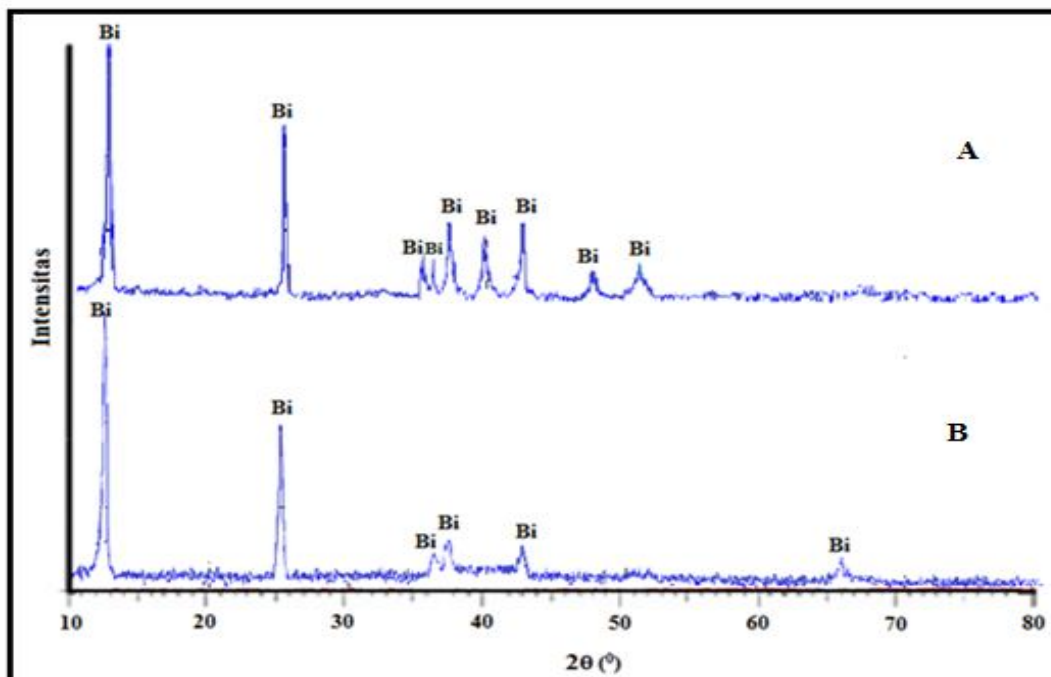
Karakterisasi mangan oksida dengan *X-Rays Diffraction* (XRD)

Struktur dari material mangan oksida yang dihasilkan dapat ditentukan dengan menggunakan difraksi sinar-X yaitu dengan membandingkan difraktogram hasil dengan difraktogram standar atau *Joint Commite On Powder Diffraction Standards*(JCPDS).Gambar 1

menunjukkan difraktogram mangan oksida hasil sintesis menggunakan reduktor glukosa dan asam oksalat pada perbandingan mol 3 : 1 (KMnO_4 : glukosa) dan 2 : 3 (KMnO_4 : asam oksalat). Sudut 2θ khas mangan oksida *birnessite* yang dihasilkan dapat dilihat pada Tabel 1.

Tabel 1.Sudut 2θ khas mangan oksida *birnessite* dari hasil XRD

Simbol	Suhu kalsinasi (°C)	Waktu Kalsinasi (jam)	Sudut 2θ khas mangan oksida <i>birnessite</i>	Intensitas
A	700	7	12,53°; 25,22°; 35,30°; 36,11°; 37,25°; 39,82°; 42,55°; 47,70°dan 51,03°	100 ; 74 ; 23 ; 15 ; 31 ; 29 ; 34 ; 9 dan 15
B	700	7	12.49°; 25.13°; 37.30°; 39.86°; 42.53°; 51.32 dan 65.50°	100 ; 62 ; 10 ; 11 ; 11 ; 11 dan 11



Gambar 1. Pola difraksi sinar-X dari reduktor glukosa (a) dan reduktor asam oksalat (b) terhadap pembentukan material mangan oksida *birnessite*

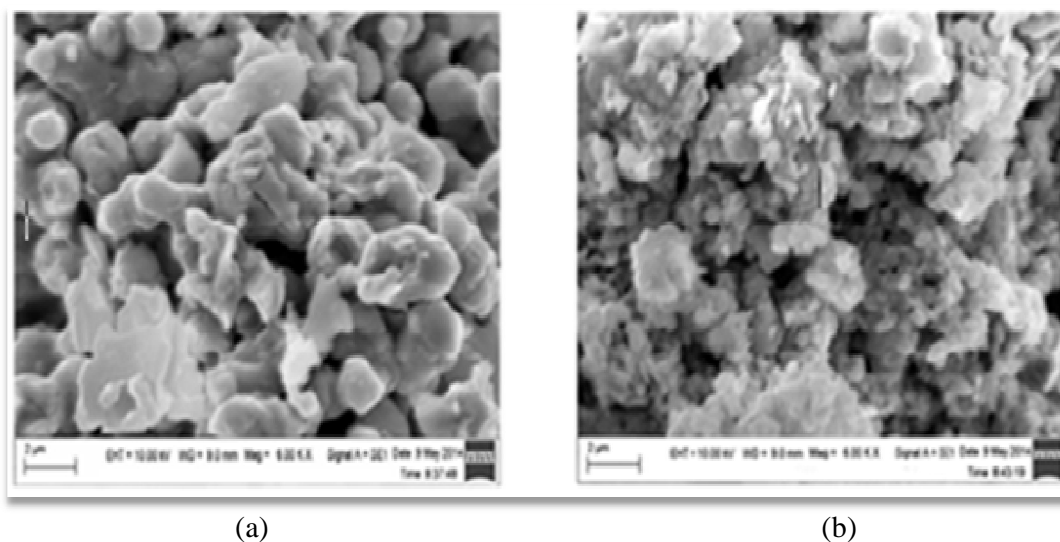
Dari data yang ditunjukkan pada Tabel 1 dan Gambar 1 dapat dikatakan bahwa sudut 2θ yang diperoleh menunjukkan mangan oksida yang dihasilkan merupakan mangan oksida dengan struktur berlapis jenis *birnessite*. Hasil yang diperoleh ini sesuai dengan JCPDS 477-489. Pada Gambar 1 dapat dilihat bahwa terjadi perbedaan tingkat kristalinitas struktur material yang dihasilkan dari penggunaan reduktor yang berbeda. Hal ini disebabkan potensial reduksi dari kedua reaksi pada material yang dihasilkan berbeda untuk setiap penggunaan reduktor yang berbeda pula. Oleh sebab itu, dengan adanya perbedaan potensial reduksi untuk kedua reaksi pembentukan mangan oksida *birnessite* menyebabkan sifat permukaan dari material tersebut juga berbeda.

Karakterisasi morfologi material mangan oksida dengan *Scanning Electron Microscopy* (SEM)

Morfologi permukaan material *birnessite* yang dipreparasi dari reduktor asam oksalat dan glukosa ditunjukkan

pada Tabel 2. Hasil menunjukkan morfologi permukaan material *birnessite* yang diperoleh dari penggunaan reduktor asam oksalat dan glukosa berbeda. Sama halnya dalam penentuan kristalinitas struktur dari material yang dihasilkan, terjadinya perbedaan morfologi permukaan pada material mangan oksida *birnessite* disebabkan oleh adanya perbedaan potensial reduksi dari kedua reaksi pembentukan material *birnessite* untuk disetiap penggunaan reduktor yang berbeda. Potensial reduksi yang berbeda ini berhubungan dengan mudah atau tidaknya proses reduksi-oksidasi yang dilakukan.

Menurut Cheney dkk. (2008), *birnessite* memiliki morfologi permukaan seperti jarum, serat, bulatan kapas, gumpalan dan piringan. Pada penelitian ini, morfologi permukaan mangan oksida *birnessite* yang dipreparasi dari reduktor asam oksalat dan glukosa berbentuk gumpalan dan bulatan kapas dengan ukuran partikel 0,5 -3 μm untuk masing-masing reduktor.



Gambar 2. Morfologi material *birnessite* dari reduktor glukosa dan asam oksalat

Penentuan luas permukaan mangan oksida *birnessite* dengan metode adsorpsi metilen biru

Penentuan luas permukaan suatu material merupakan salah satu cara untuk mengetahui sifat permukaan dari material tersebut. Seperti yang diketahui sifat permukaan suatu material meliputi luas permukaan dan morfologi permukaan dari suatu material. Luas permukaan yang diperoleh tergantung pada metode dan reduktor yang digunakan. Penggunaan metode dan reduktor berbeda dalam sintesis suatu material, akan menghasilkan luas permukaan yang berbeda pada material tersebut.

Pada penelitian ini, luas permukaan material *birnessite* yang disintesis menggunakan reduktor asam oksalat dan glukosa ditentukan berdasarkan kemampuan adsorpsi mangan oksida yang dihasilkan terhadap larutan metilen biru. Semakin banyak jumlah metilen biru yang masuk ke dalam lapisan maka luas

permukaan *birnessite* akan semakin besar. Intensitas warna metilen biru yang terserap oleh sampel diukur menggunakan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang optimum 664 nm. Luas permukaan dari material mangan oksida *birnessite* yang dipreparasi dari reduktor asam oksalat dan glukosa melalui metode keramik pada perbandingan mol 2 : 3 dan 3 : 1 diperoleh sebesar 10,0151 m²/g dan 22,6324 m²/g. Dapat dikatakan bahwa penggunaan reduktor berbeda menghasilkan luas permukaan yang berbeda pula. Sehingga sifat permukaan material *birnessite* yang dihasilkan juga berbeda. Luas permukaan yang diperoleh pada penelitian ini relatif kecil jika

dibandingkan dengan luas permukaan yang diperoleh Tang dkk. (2011) dan Mohammad dkk. (2013) yang menggunakan adsorpsi gas nitrogen melalui metode BET. Relatif kecilnya hasil pengukuran luas permukaan ini disebabkan oleh beberapa hal, yaitu permukaan pori *birnessite* ditutupi oleh ion K⁺ dan adanya kompetisi antara metilen biru dengan air untuk menempati situs aktif pada material *birnessite* sehingga jumlah metilen biru yang terserap sedikit. Oleh sebab itu, untuk memperoleh luas permukaan yang lebih baik maka sebaiknya dilakukan pengukuran luas permukaan menggunakan metode BET. Hal ini disebabkan pada metode BET tidak digunakan pelarut melainkan gas nitrogen sehingga tidak ada terjadi kompetisi untuk menempati sisi aktif yang terjadi pada metode adsorpsi metilen biru, sehingga penyerapan yang terjadi dapat maksimal.

KESIMPULAN

Material mangan oksida *birnessite* dapat disintesis dari reduktor asam oksalat dan glukosa melalui metode keramik. Hasil menunjukkan bahwa material *birnessite* yang dipreparasi dari reduktor asam oksalat dan glukosa memiliki sifat permukaan yang berbeda untuk masing-masing reduktor. Dilihat dari tingkat kristalinitas struktur, luas permukaan dan morfologi permukaan yang diperoleh dari material tersebut. Untuk reduktor asam oksalat dan glukosa luas permukaan yang diperoleh adalah 1,7642 m²/g dan 1,7293 m²/g, sedangkan morfologi permukaan yang diperoleh berbentuk gumpalan dan bulatan kapas dengan ukuran partikel 0,5-2 µm untuk masing-masing reduktor.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Universitas Riau melalui Lembaga Penelitian yang telah membantu penelitian ini melalui Dana Hibah Bersaing atas nama Prof. Dr. Usman M Tang, MS tahun 2014. Penulis juga mengucapkan terima kepada Prof. Dr. H. Amir Awaluddin, M.Sc dan Drs. Akmal Muchtar, M.S yang telah membimbing, memotivasi, serta membantu penelitian dan penulisan karya ilmiah ini.

DAFTAR PUSTAKA

- Brock, S. L., Duan, N. Tian, R. Z., Giraldo, O., Zhou, H., and Suib, S. L. 1998. A review of porous manganese oxide materials. *J. Chem Matter.* 10:2619-2628.
- Cheney, M.A., Bhowmik, P.K., Moriuchi. S., Villalobos, M., Qian, S., and Joo, S.W. 2008. The Effect of Stirring on the Morphology of Birnessite Nanoparticles. *Journal of Nanomaterials.* 9: 168716.
- Feng, Q., Yanagisawa, K., Yamasaki, N. 1997. Synthesis of birnessite-type potassium manganese oxide. *Journal of Materials Science Letters.* 16:110-112.
- Frias, D., Nousir, S., Barrio, I., Montes, M., Lopez, T., Centeno, M.A., and Odriozola, J.A. 2007. Synthesis and characterization of cryptomelane and birnessite-type oxide: Precursor effect. *Materials Characterization.* 58: 776-781.
- Imamkhasani, S. 2009. *Keselamatan Kerja Dalam Laboratorium Kimia.* Gramedia, Jakarta
- Jothiramalingam, R., Viswanathan, B., and Varadarajan, T.K. 2006. Synthesis, characterization and catalytic oxidation activity of zirconium doped K OMS-2 type manganese oxide materials. *J. Molecular Catalysis Chemical.* 252:49-55.
- Mohammad, I., Mohsin, S., and Muhammad, S. 2013. Liquid-phase aerobic oxidation of benzyl alcohol catalyzed by mechanochemically synthesized manganese oxide. *Chinese Science Bulletin.* 013: 5833
- Tang, X., Li, H., Liu, Z. H., Yang, Z., and Wang, Z. 2011. Preparation and Capacitive Property of Manganese Oxide Nanobelt Bundles with Birnessite Type Structure. *Journal of Power Sources.* 196:855-859